

Большинство современных технических систем имеют в своем составе подвижные соединения деталей, образующие узлы трения различного типа. Развитие техники связано с повышением скоростей и нагрузок в узлах трения, что обуславливает возрастание требований к физико-механическим и технологическим свойствам применяемых материалов. Поэтому сверхтвердые материалы, обеспечивающие высокую надежность, долговечность и большой ресурс работы деталей, заняли важное место в современном производстве. Особый интерес представляют новые тенденции и направления в области производства сверхтвердых материалов и покрытий на основе нано- и ультрадисперсных порошков алмаза и кубического нитрида бора. Проводимые в настоящее время исследования являются базой для создания новых технологических процессов в этой области.

УДК 536.42:621.922.34

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ХРОМА С НАНОАЛМАЗОМ И СТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ

акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф. П.А. ВИТЯЗЬ
(Национальная академия наук Беларуси, Минск);

Р.Г. ШТЕМПЛЮК
(НП ЗАО «Синта», Минск);

канд. техн. наук В.И. ЖОРНИК, канд. техн. наук О.О. СМИЛОВЕНКО
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск)

Рассмотрен характер протекания катодных реакций при электрохимическом осаждении хромоалмазных покрытий при введении в электролит ультрадисперсного алмазосодержащего модификатора различного состава. Установлено, что при введении очищенного алмаза происходит смещение потенциала катода в область более отрицательных значений за счет возрастания электрического сопротивления в прикатодной области и увеличивается катодная поляризация. Применение гидродинамического режима электроосаждения при перемешивании электролита, содержащего наноалмазы, усиливает катодную поляризацию. Введение в электролит хромирования в качестве дисперсной фазы алмазосодержащей шихты приводит к смещению потенциала катода в область более положительных значений, причем при увеличении концентрации шихты происходит частичное блокирование процессов восстановления ионов хрома в прикатодной области. Показано, что подобное влияние дисперсной фазы на условия катодной поляризации приводит к изменению структуры и свойств формируемых покрытий. В частности, покрытия, полученные электрохимическим осаждением в присутствии алмазографитовой шихты АШ-А, имеют мелкодисперсную структуру, наиболее благоприятную с точки зрения формирования износостойких и антифрикционных свойств. Добавление в электролит очищенного ультрадисперсного алмаза приводит к формированию покрытия с большей твердостью, но имеющего крупнозернистую структуру, что в процессе трибоконтакта может способствовать формированию больших частиц износа и увеличению интенсивности изнашивания.

Введение. Развитие техники на современном этапе связано с повышением скоростей и нагрузок в узлах трения, что обуславливает возрастание требований к физико-механическим и технологическим свойствам применяемых материалов: низкие значения коэффициента трения и высокая износостойкость; оптимальное сочетание высокой прочности поверхностного слоя с возможностью эффективной проработки пары трения; высокая усталостная прочность; способность образовывать слои вторичной структуры, предохраняющие трущиеся поверхности от схватывания, и др. Выполнение этих требований возможно путем нанесения различными методами композиционных покрытий [1].

Одним из распространенных методов формирования композиционных износостойких покрытий является электрохимическое осаждение из электролитов, содержащих соль осаждаемого металла, в частности хрома, и дисперсную фазу. Состав электролита, свойства дисперсной фазы, режимы электролиза в большой степени определяют физико-механические характеристики и качество покрытий. Известны способы осаждения с хромом мелкодисперсных частиц различных оксидов, карбидов, сульфидов [2].

Появление новой разновидности алмазного материала – ультрадисперсных алмазов взрывного синтеза (УДА), или наноалмазов, – позволило расширить диапазон применяемых частиц дисперсной фазы для формирования композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе хрома.

В процессе детонационного синтеза образуется алмазосодержащая шихта (АШ), представляющая собой твердый углеродсодержащий продукт детонации взрывчатых веществ, включающий как углеродные структуры алмазного типа, так и различные графитоподобные структуры. Частицы УДА также не яв-

ляются химическим соединением или однородной физической структурой. Очищенные частицы УДА – это кластерный углеродный алмазосодержащий материал, состоящий из агрегатов частиц округлой или неправильной формы со средним диаметром, не превышающим 10 нм. В качестве обязательных составляющих частица УДА включает следующие элементы: ядро размером 40...60 Å из углеродных атомов, связанных в кубическую кристаллическую структуру, характерную для алмаза; оболочку вокруг ядра из переходных рентгеноаморфных структур углерода толщиной 4...10 Å; поверхностный слой, содержащий кроме углеродных атомов и другие гетероатомы (N, H, O), образующие широкий спектр разнообразных функциональных группировок. Количественные характеристики размера и состава слоев могут несколько меняться в зависимости от условий синтеза и метода выделения УДА [3].

Хромовые кластерные покрытия имеют сверхмалый размер кристаллитов хрома (размер области когерентного рассеивания 6...10 нм), что позволяет достигнуть полного копирования кластерным покрытием микрорельефа покрываемой поверхности, а также значительно увеличить предельные напряжения сдвигового и нормального отрыва покрытия от основы, повысить коррозионную стойкость покрытий за счет уменьшения их пористости. По данным [3], средняя микротвердость хромовых покрытий (HV), модифицированных УДА, достигает примерно 10000...14000 МПа. Однако анализ данных литературных источников по композиционным хромалмазным покрытиям показывает, что применение УДА не всегда дает однозначно положительный эффект. По данным [4], включение УДА в хромовое покрытие снижает его микротвердость, уменьшает блеск и увеличивает микротрещиноватость покрытия. Следует отметить также большой разброс значений оптимальной концентрации УДА в хромовом электролите (10 г/л; 20...40 г/л) [3, 5, 6]. Поскольку частицы УДА характеризуются сильными адсорбционными свойствами (от 1 до 100 мкг-экв/м²), то седиментационная устойчивость дисперсной фазы существенно изменяется при длительной эксплуатации гальванической ванны, что со временем негативно отражается на качестве КЭП. Указанные обстоятельства ограничивают масштаб внедрения технологии хромалмазных покрытий на промышленных предприятиях, ориентированных на интенсивную эксплуатацию хромовых ванн и стабильно высокие характеристики покрытий. В работе [7] приводятся различные модели соосаждения с хромом инертных мелкодисперсных частиц с описанием факторов, влияющих на качество получаемых покрытий. К числу наиболее значимых факторов при получении КЭП на основе хрома отнесен эффект поляризации катода.

Постановка задачи. Целью данной работы явилось исследование катодного процесса при осаждении композиционных электрохимических хромалмазных покрытий с различными модификациями наноалмаза и оценка влияния состава ультрадисперсного алмазосодержащего модификатора на структуру покрытия.

Методы исследований. В качестве дисперсной фазы в данной работе использовались порошок УДА и алмазосодержащая шихта марки АШ-А, полученные детонационным способом на НП ЗАО «Синта» (г. Минск). Фазовый состав материалов, использованных при выполнении данного исследования, описан в [8].

Нанесение покрытия осуществлялось методом электрохимического осаждения, при котором скорость роста кристаллов влияет на такие важные его характеристики, как дисперсность, текстура и твердость. Соотношение этих характеристик определяет триботехнические свойства покрытия. При этом особое внимание уделялось исследованию влияния типа алмаза на катодный процесс, для чего были получены с применением потенциостата ПИ5.0-1.1 (скорость развертки 0,05 В/с) поляризационные кривые для электролитов, состав которых приведен в таблице. Температура осаждения составляла 55 °С. Площадь катода – 0,5 см² для электролитов № 1 – 3 и 1 см² – для электролитов № 4 и 5. Материал катода – сталь Ст. 3.

Состав электролитов для осаждения покрытий

Компонент	Концентрация, г/л				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
CrO ₃	250	250	250	250	250
H ₂ SO ₄	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
УДА	–	1,2	5,1	–	–
АШ-А	–	–	–	1,2*	5,1*

* – в пересчете на УДА.

Для электролитов № 1 – 3 данные снимались в стационарном режиме и при перемешивании электролита с помощью магнитной мешалки; электролиты № 4 и 5 исследовались только в режиме с перемешиванием. Частицы дисперсной фазы вводились в электролит в составе суспензии после проведения специальной активации, направленной на повышение их устойчивости к седиментации и образованию агрегатов. Определение размеров, расположения отдельных кристаллитов в поликристаллической структуре, анализ топографии и микрорельефа поверхности покрытия проводились с помощью атомно-силового микроскопа НАНОТОП-206 (производства ИММС НАН Беларуси). Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Brücker (Германия). Исследование структурных характеристик покрытий позволяет прогнозировать триботехнические свойства деталей узлов трения, а также выявить их связь с технологическими факторами и обосновать оптимальные режимы нанесения композиционных покрытий.

Результаты и их обсуждение. Катодный процесс при электрохимическом осаждении покрытий включает параллельное протекание ряда восстановительных реакций на катоде. При осаждении хромового покрытия на катоде протекают одновременно три реакции:

- 1) восстановление ионов Cr(VI) до металла: $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$;
- 2) неполное восстановление ионов хрома Cr(VI) до Cr(III): $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$;
- 3) восстановление ионов водорода: $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{\text{адс}}$, $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$.

Исследование катодного процесса показало, что введение в электролит хромирования очищенных частиц УДА приводит к смещению потенциала катода в область более электроотрицательных значений, причем при возрастании концентрации УДА это смещение увеличивается (рис. 1). При этом изменяется скорость катодного процесса, определяемая величиной тока на катоде.

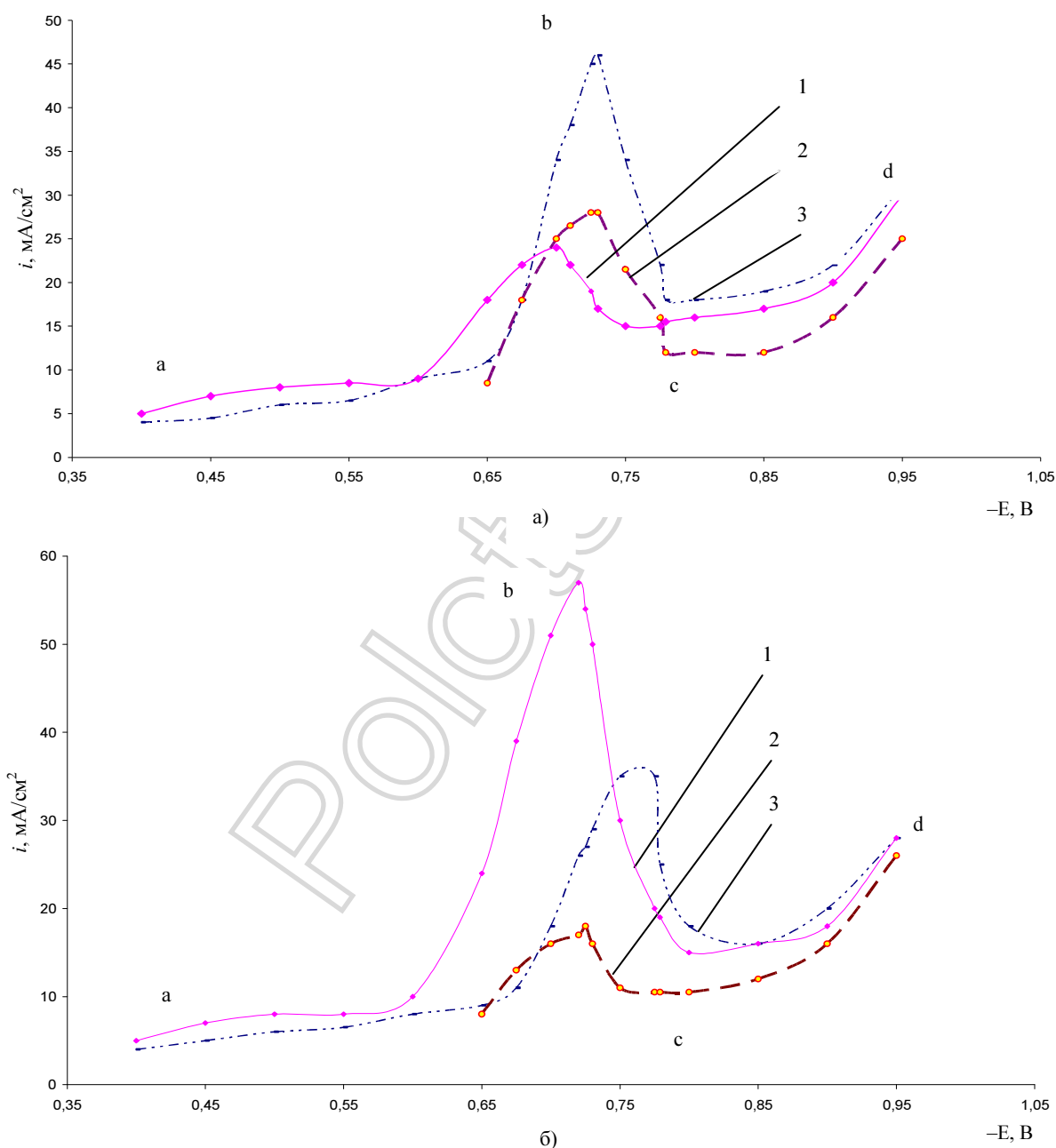


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные для электролитов хромирования без их перемешивания (а) и с перемешиванием (б) при различных концентрациях УДА: 1 – без УДА; 2 – 1,2 г/л; 3 – 5,1 г/л

После введения частиц УДА в электролит хромирования при отсутствии перемешивания в процессе электроосаждения наблюдается увеличение скорости реакции восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} , о чем свидетельствует увеличение силы тока на первой восходящей ветви поляризационной кривой (рис. 1, а, участок а – б).

Максимальное значение плотности тока для данной реакции смещено в сторону более электроотрицательных значений (примерно на 0,05 В) и составляет 46 мА/см². Соответственно, процессы образования жидкофазной катодной пленки и выделения водорода, характеризующиеся нисходящей ветвью поляризационных кривых (рис. 1, а, участок b – c), происходят также при более отрицательном значении потенциала. В области осаждения металлического хрома, описываемого второй восходящей ветвью (см. рис. 1, а, участок c – d), скорость катодного процесса в электролите с большим содержанием УДА выше, чем в электролите без алмаза. При наличии перемешивания вид поляризационных кривых несколько изменяется. При этом максимум скорости реакции восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ наблюдается в электролите без УДА с одновременным его смещением в область более электроотрицательных значений примерно на 0,1 В. Максимальное значение плотности тока для данной реакции в этом случае соответствует 58 мА/см² (рис. 1, б, участок a – b). Более резкое снижение плотности тока на нисходящей ветви поляризационной кривой (участок b – c) свидетельствует об увеличении скорости протекания в данном случае реакций образования жидкофазной катодной пленки и выделения водорода для электролита с большим содержанием УДА, что указывает на изменение состава прикатодной пленки. В области потенциалов осаждения металлического хрома (участок c – d) скорость катодного процесса для трех электролитов становится примерно одинаковой.

При использовании в качестве дисперсной фазы алмазосодержащей шихты потенциал катода значительно смещается в область больших положительных значений потенциала. Так, область восстановления металлического хрома смещается примерно на 0,35 В. В области частичного восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ и образования жидкофазной катодной пленки скорости реакций примерно такие же, как и в электролитах № 1 и № 3, однако эти процессы начинаются при более высоких значениях потенциала катода. При повышении концентрации алмазосодержащей шихты до 5,1 г/л (в пересчете на алмаз) скорость реакции восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ значительно уменьшается (рис. 2), вид поляризационных кривых изменяется. При этом максимальное значение плотности тока для концентрации УДА, равной 1,2 г/л, составляет 63 мА/см², а для концентрации 5,1 г/л – 15 мА/см². По-видимому, шихта, являясь проводящим материалом, при повышении концентрации и перемешивании электролита замедляет и частично блокирует процессы образования жидкофазной катодной пленки и восстановления ионов хрома.

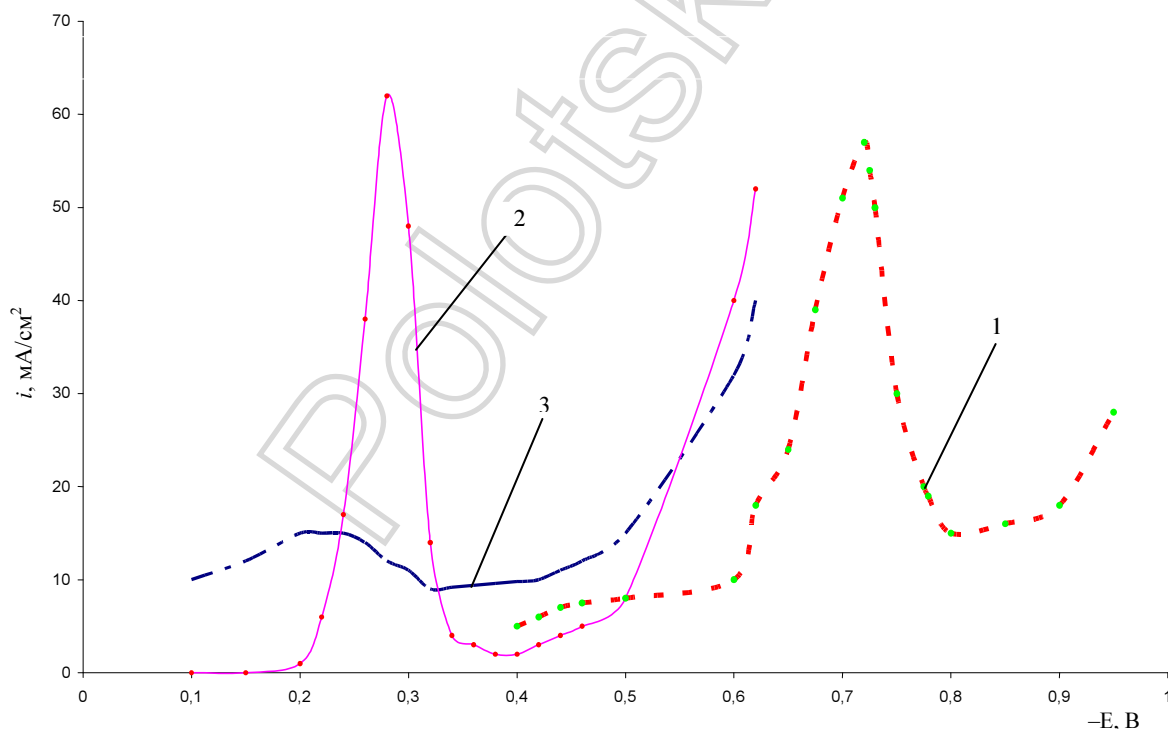


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные для электролитов хромирования с их перемешиванием при различных концентрациях алмазосодержащей шихты: 1 – без УДА; 2 – 1,2 г/л; 3 – 5,1 г/л

Для исследования влияния типа дисперсной фазы на состав и текстуру покрытий были проведены рентгеноструктурные исследования образцов покрытий, полученных из различных электролитов. На приведенных дифрактограммах (рис. 3) проявление алмаза в покрытии не обнаружено. Это связано с тем, что содержание УДА в хромовом покрытии, как правило, не превышает 1 % [2]. При использовании в качестве дисперсной фазы частиц УДА или алмазографитовой шихты АШ-А тип кристаллической решетки материала покрытия не меняется, однако при этом изменяются приоритетные направления рос-

та кристаллов. Покрытия, полученные из электролитов с очищенным УДА, имеют ярко выраженную текстуру [2, 1, 1] (рис. 3, а), а покрытия, сформированные из электролитов, модифицированных алмазо-содержащей шихтой, имеют текстуру [2, 0, 0], [2, 1, 1] (рис. 3, б).

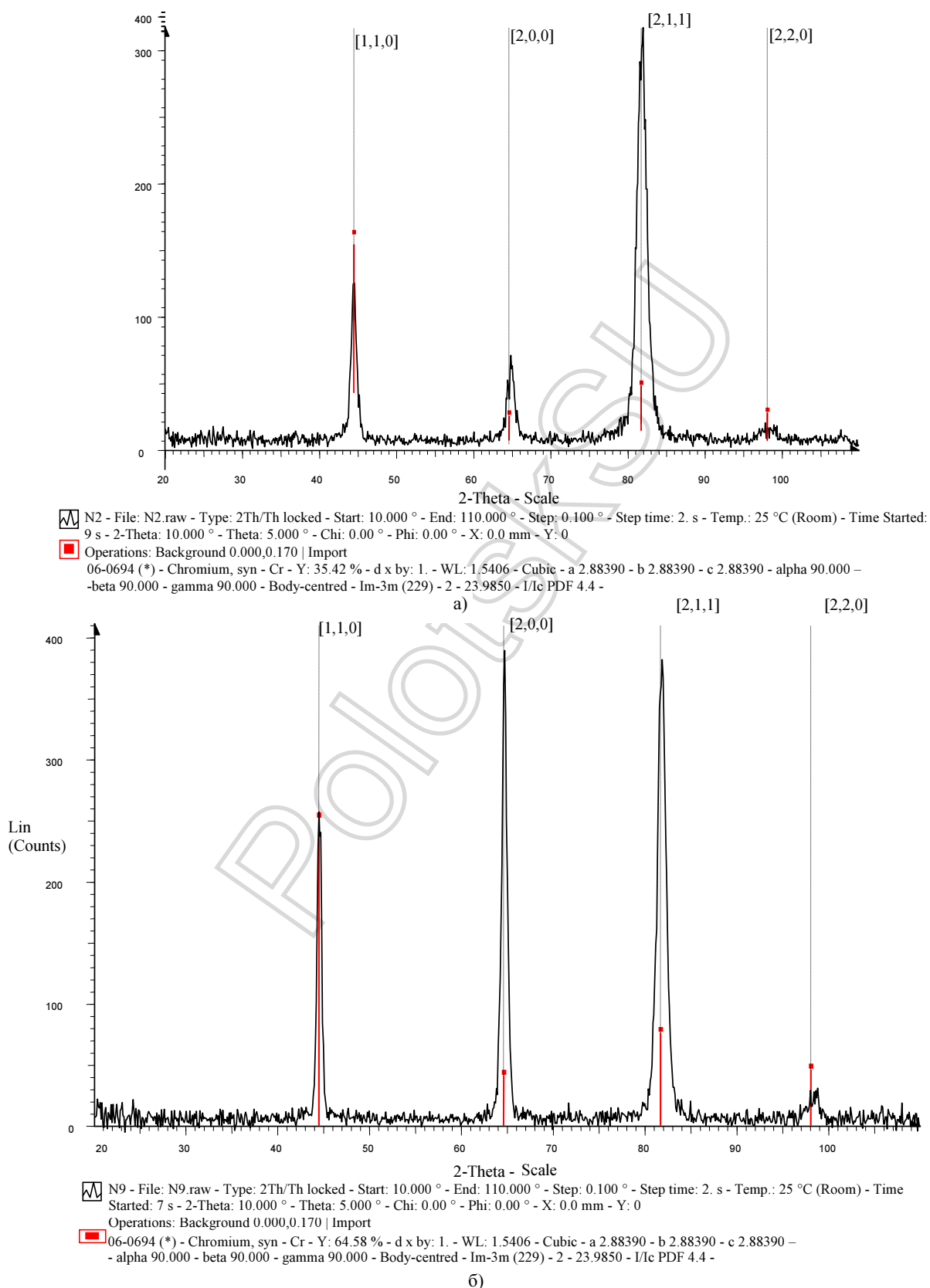


Рис. 3. Дифрактограммы (Cu-K α) образцов хроمالмазных покрытий с УДА (а) и алмазосодержащей шихтой (б)

На рисунке 4 представлены изображения микрорельефа поверхности композиционных покрытий, полученных из электролитов с различными модификаторами.

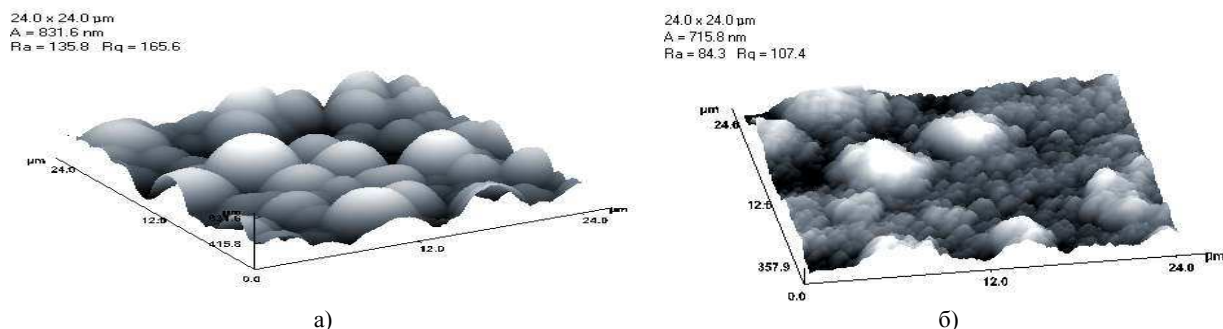


Рис. 4. Микрорельеф поверхности хромалмазного покрытия, модифицированного УДА (а) и алмазосодержащей шихтой АШ-А (б)

Из рисунка видно, что в случае применения в качестве дисперсной фазы частиц УДА на поверхности формируются относительно крупные полусферические частицы хрома с размером зерен 4...6 мкм, в то время как добавление в электролит частиц алмазграфитовой шихты АШ-А способствует образованию более дисперсной структуры с размером зерен 0,5...1,0 мкм. Условная шероховатость поверхности сравниваемых образцов также различна.

Полученные результаты сравнительной съемки с помощью АСМ показывают различную дисперсность и текстуру образцов покрытия с применением УДА и АШ-А (рис. 5). Присутствие в электролите хромирования графита способствует измельчению кристаллов хрома и образованию явно выраженной текстуры поверхности.

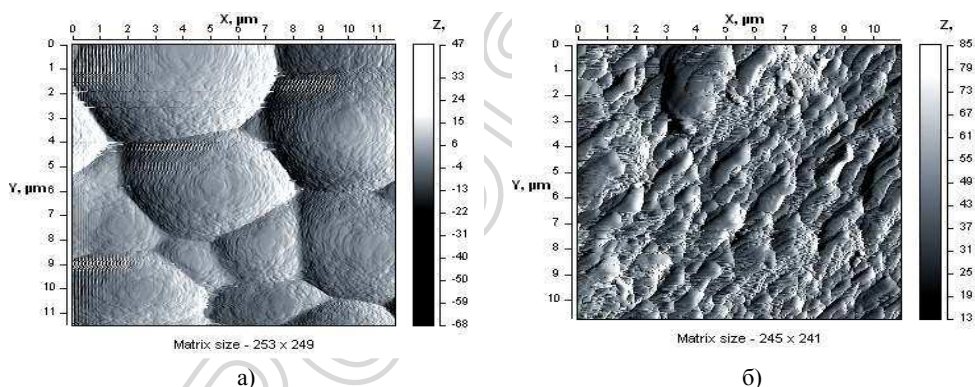


Рис. 5. Текстура поверхности хромалмазного покрытия, модифицированного УДА (а) и алмазосодержащей шихтой АШ-А (б)

Объясняя полученные данные необходимо иметь в виду, что формирование структуры электрохимического покрытия в значительной степени обусловлено соотношением скоростей зарождения и роста кристаллов, оно определяет такую важную структурную характеристику покрытий, как дисперсность, т.е. размер зерен. Вероятно, при модифицировании электролита частицами ультрадисперсной алмазграфитовой шихты АШ-А скорость первого процесса превалирует над скоростью второго, что обуславливает в данном случае формирование мелкокристаллических осадков. Способ срастания кристаллов существенно влияет на характер дефектной структуры покрытия, включая тип, плотность и взаимное расположение дефектов кристаллической решетки. От механизма коллективного роста кристаллов в осадке зависит характер преимущественной ориентации зерен относительно поверхности катода, а именно текстура покрытий.

Изменение структуры при получении хромового покрытия с различными типами модификатора сопровождается также изменением и физико-механических свойств покрытий. Применение в качестве модификатора УДА приводит к увеличению микротвердости до 17000 МПа, при использовании алмазграфитной шихты – к микротвердости существенно ниже ($HV = 6000$ МПа). К тому же следует отметить, что у покрытий, полученных из электролита, содержащего ультрадисперсную алмазграфитную шихту, отмечается уменьшение блеска по сравнению с чистым хромом и хромом, модифицированным УДА.

Закключение. Характер протекания катодных реакций при электрохимическом осаждении хромалмазных покрытий зависит от типа вводимого в электролит наноалмаза. При введении очищенного алмаза происходит смещение потенциала катода в область более отрицательных значений за счет возрастания электрического сопротивления в прикатодной области, что увеличивает катодную поляризацию.

Применение гидродинамического режима электроосаждения при перемешивании электролита, содержащего УДА, дополнительно усиливает катодную поляризацию. Введение в электролит хромирования в качестве дисперсной фазы алмазосодержащей шихты приводит к смещению потенциала катода в область более положительных значений, причем по мере увеличения концентрации шихты происходит частичное блокирование процессов восстановления ионов хрома в прикатодной области. Следствием этого является некоторое изменение диапазонов получения различных видов хромовых покрытий. Такое специфическое влияние дисперсной фазы на условия катодной поляризации приводит к изменению структуры и свойств получаемых покрытий. В частности, установлено, что покрытия, полученные электрохимическим осаждением в присутствии алмазографитовой шихты АШ-А, имеют мелкодисперсную структуру, наиболее благоприятную с точки зрения формирования износостойких и антифрикционных свойств. Добавление в электролит очищенного ультрадисперсного алмаза УДА приводит к формированию структуры покрытия с большей твердостью, однако их крупнозернистая структура в процессе трибоконтакта может способствовать формированию больших частиц износа и увеличению интенсивности изнашивания.

Результаты проведенных исследований показали, что для получения хромалмазного покрытия с заданными свойствами необходимо учитывать не только технологические режимы осаждения, но и состав наноразмерного модификатора.

Авторы выражают благодарность доценту В.Д. Дроздовичу за помощь при получении поляризационных кривых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П.А. Витязь [и др.]; под общ. ред. П.А. Витязя. – Минск: Беларус. навука, 1998. – 583 с.
2. Сайфулин, Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р.С. Сайфулин. – М.: Химия, 1971. – 167 с.
3. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: получение, свойства, применение / В.Ю. Долматов. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
4. Ващенко, С.В. Электроосаждение износостойких хромовых покрытий из электролитов с ультрадисперсными алмазными порошками / С.В. Ващенко, З.А. Соловьева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – Т. 1, № 5 – 6. – С. 45 – 48.
5. Лешик, С.В. Покрытие на основе электролитического хрома, содержащего фазу ультрадисперсного алмаза / С.В. Лешик, В.А. Струк // Гальванотехника и обработка поверхностей-99: тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. – М., 1999. – С. 33 – 34.
6. Петров, И.Л. Гальванические покрытия, модифицированные ультрадисперсным алмазом / И.Л. Петров // Автомобильная промышленность. – 2002. – № 11. – С. 72 – 74.
7. Mandich, N.V. Codeposition of Nanodiamonds with Chromium / N.V. Mandich, J.K. Dennis // Metal Finishing. – 2001. – Vol. 99, № 6. – P. 117 – 119.
8. Анализ структуры углеродных порошков, полученных детонационным синтезом / В.В. Углов [и др.] // Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 23 – 26 окт. 2007 г.: в 3 т. / ИФТТП НАН Беларуси: редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2007. – Т. 3. – 498 с.

Поступила 18.02.2008